

10.12.2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2004年 1月 9日

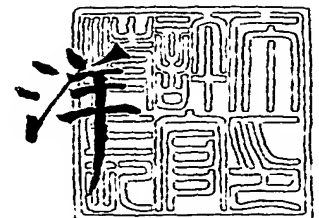
出 願 番 号
Application Number: 特願2004-003564
[ST. 10/C]: [JP2004-003564]

出 願 人
Applicant(s): 東洋紡績株式会社

2005年 1月28日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 CN04-0016
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 D01F 6/04
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究
 所内
 【氏名】 阪本 悟堂
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究
 所内
 【氏名】 福島 靖憲
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究
 所内
 【氏名】 村瀬 浩貴
【発明者】
 【住所又は居所】 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社 総合研究
 所内
 【氏名】 大田 康雄
【特許出願人】
 【識別番号】 000003160
 【氏名又は名称】 東洋紡績株式会社
 【代表者】 津村 準二
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 000619
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

平均強度が 20 cN/dTex 以上の高分子量ポリエチレンマルチフィラメントであって、当該マルチフィラメントを構成するフィラメントの単糸強度のばらつきを示す CV が 25% 以下であることを特徴とする高強度ポリエチレンマルチフィラメント。

【請求項 2】

フィラメントの平均強度が 26 cN/dTex 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の高強度ポリエチレンマルチフィラメント。

【請求項 3】

高分子量ポリエチレンの極限粘度 $[\eta]$ が 5 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の高強度ポリエチレンマルチフィラメント。

【書類名】明細書

【発明の名称】高強度ポリエチレンマルチフィラメント

【技術分野】

【0001】

本発明は、各種スポーツ衣料や防弾・防護衣料・防護手袋などの高性能テキスタイル、タグロープ・係留ロープ、ヨットロープ、建築用ロープなどの各種ロープ製品、釣り糸、ブラインドケーブルなどの各種組み紐製品、さらには化学フィルターや電池セパレーターあるいはテントなどの幕材、またヘルメットやスキー板などのスポーツ用やスピーカーコーン用やコンクリートやモルタルなどのコンポジット用の補強繊維など、産業上広範囲に应用可能な新規な高強度ポリエチレン繊維に関する。

【背景技術】

【0002】

高強度ポリエチレン繊維に関しては、超高分子量のポリエチレンを原料にし、いわゆる「ゲル紡糸法」により従来にない高強度・高弾性率繊維が得られることが知られており、既に産業上広く利用されている（例えば特許文献1、2）。

【0003】

【特許文献1】特公昭60-47922号公報

【0004】

【特許文献2】特公昭64-8732号公報

【0005】

近年高強度ポリエチレン繊維は、上記の用途のみならず幅広い分野でその使用が拡大しており、その要求性能に関してさらなる均一かつ高強度・高弾性率化が強く求められている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

上記で開示されているポリエチレン繊維の欠点は、通常の溶融紡糸法などによって得られる繊維に比べて、ノズル孔より紡出後の状態によって、単糸繊維間に強度のむらが生じてしまうことである。その為、特にヤーンの平均の繊度と比較して著しく強度の低い単糸が存在してしまう問題点があった。

繊維中にこのような平均強度より低い強度を持つ単繊維が存在すると、例えば、繊維が摩擦を受けた場合等、特に、釣り糸・ロープ・防弾・防護衣料などに当該繊維を用いる場合、太細むらが存在すると細い部分で応力が集中し破断が生じる。

また、製造工程に於いても単糸切れなどによる工程トラブルの原因となり生産性に悪い影響を与える。本発明はこれらの問題が改善された太細むらの少ない均一性に優れる高強度ポリエチレン繊維を提供するものである。

【0007】

本発明者らは鋭意検討し、従来のゲル紡糸法のような手法では得ることが困難であった高強度かつ単糸強度むらの少ない均一性に優れる高強度ポリエチレンマルチフィラメントを得ることに成功し本発明に到達した。

【課題を解決するための手段】

【0008】

即ち本発明は以下の構成によりなる。

1. 平均強度が 20 cN/dTex 以上の高分子量ポリエチレンマルチフィラメントであって、当該マルチフィラメントを構成するフィラメントの単糸強度のばらつきを示すCVが25%以下であることを特徴とする高強度ポリエチレンマルチフィラメント。
2. フィラメントの平均強度が 26 cN/dTex 以上であることを特徴とする上記第1に記載の高強度ポリエチレンマルチフィラメント。
3. 高分子量ポリエチレンの極限粘度 $[\eta]$ が5以上であることを特徴とする上記第1に記載の高強度ポリエチレンマルチフィラメント。

【発明の効果】

【0009】

本発明は、高強度かつ単糸強度むらの少ない均一性に優れる新規な高強度ポリエチレン繊維を提供することを可能とした。

【発明を実施するための最良の形態】

【0010】

以下、本発明を詳述する。

本発明の骨子は、マルチフィラメントが高強度で且つ当該マルチフィラメントを構成するフィラメント（単繊維）の強度のバラツキが非常に少ないことである。即ち、本発明の高強度ポリエチレンマルチフィラメントは、平均強度が 20 cN/dTex 以上であり、且つそのマルチフィラメントを構成するフィラメント強度のばらつきを示す CV が 25% 以下であることを特徴とする。好ましくは、CV が 20% 以下である。かかる特徴を有する高強度ポリエチレンマルチフィラメントは、極めて均一であり製造・後加工工程での毛羽立ち・糸切れが少なく、加工工程でのトラブルが少ない。特に、カットファイバーに好適である。マルチフィラメントを構成する単糸強度のバラツキを少なくすることにより、均一な物性を持つカットファイバーが得られる。また、通常ロープなどの用途では、繊維の何本かを合糸して使用されるが、かかる特徴を有する高強度ポリエチレンマルチフィラメントは、合糸した後の強度低下が少ない。

【0011】

本発明に係るマルチフィラメントが極めて均一であることは、繊維を構成する単糸強度のバラツキを示す CV 値（後述）で明確に定義することで可能となる。

【0012】

本発明に係るマルチフィラメントを得る手法に関しては、新規な手法が肝要であり、例えば以下のような製造方法が推奨されるが、それに限定されるものではない。

すなわち本発明に係るマルチフィラメントの製造に当たっては、その原料となる高分子量のポリエチレンの極限粘度 $[\eta]$ は 5 以上であることが望ましく、好ましくは 8 以上、さらに好ましくは 10 以上であることが好ましい。極限粘度が 5 未満であると、本来所望とする例えば 20 cN/dTex を超えるような高強度マルチフィラメントを得ることが困難となる。また、マルチフィラメント構成する単糸強度の平均値に関しても、 26 cN/dTex を超えるような高強度マルチフィラメントを得ることが困難となる。

【0013】

さらに、この理由は定かではないが、極限粘度が 5 未満となると紡糸の段階での分子鎖同士のすり抜けが起こり、紡糸時に張力を効果的に分子鎖間に伝達できずに高強度マルチフィラメントを得ることが困難になると推定している。

又、本発明における超高分子量ポリエチレンとは、その繰返し単位が実質的にエチレンであることを特徴とし、少量の他のモノマー例えば α -オレフィン、アクリル酸及びその誘導体、メタクリル酸及びその誘導体、ビニルシラン及びその誘導体などとの共重合体であっても良いし、これら共重合物どうし、あるいはエチレン単独ポリマーとの共重合体、さらには他の α -オレフィン等のホモポリマーとのブレンド体であってもよい。

特に、プロピレン、ブテン-1 などの α -オレフィンと共重合体を用いることで短鎖あるいは長鎖の分岐をある程度含有させることは本繊維を製造する上で、特に紡糸・延伸においての製糸上の安定を与えることとなり、より好ましい。しかしながらエチレン以外の含有量が増えすぎると反って延伸の阻害要因となるため、高強度・高弾性率繊維を得るという観点からはモノマー単位で 0.2 mol% 以下、好ましくは 0.1 mol% 以下であることが望ましい。もちろんエチレン単独のホモポリマーであっても良い。

【0014】

本発明の推奨する製造方法においては、このような高分子量のポリエチレンをデカリン・テトラリン等の揮発性の溶剤やパラフィン、固形パラフィン等の不揮発性の溶剤を用いて均一な溶解を行い紡糸用のドープを得ることができる。この際、濃度は 50 wt% 以下、好ましくは 30 wt% 以下が好ましい。

さらに紡糸の段階において紡糸口金温度をポリエチレンの溶解に用いた溶媒の沸点に近い温度にする事が好ましい。具体的には、沸点以下15度以内、好ましくは沸点以下13度以内、さらに好ましくは沸点以下9度以内が良い。

【0015】

本発明に係るマルチフィラメントの均一な繊維を製造する方法において、最も重要な因子はノズル下でオリフィスから吐出された吐出溶液に各々に対して独立に、予め整流された高温の不活性ガスを供給することである。この時の不活性ガスの速度は、1 m/s 以内が好ましい。を超えると溶媒蒸発速度が速くなり、糸断面方向に不均一な構造ができる。さらには、繊維が破断してしまう可能性がある。

またこの時の不活性ガスの温度は、ノズルの温度に対してプラスマイナス10度の範囲が好ましく、更に好ましくは、プラスマイナス5度である。

各々の吐出糸状に対して独立に不活性ガスを供給することにより各々の糸状の冷却状態が均一となり、均一な構造を持つ未延伸糸が得られる。この均一な構造を持つ未延伸糸を均一に延伸することにより、所望の均一な高強度ポリエチレンマルチフィラメントを得ることが可能となると推測される。

【0016】

ノズルから吐出された糸状各々独立に不活性ガスを供給した後、さらに糸状に乾燥の為の不活性ガスを供給してもよいし、水等の液体で急冷してもよい。糸状の冷却速度を速くするという観点から、水等の液体中に入れることがより好ましい。

糸状を冷却した後、延伸する前、若しくは延伸を行いながら糸状に含まれる溶媒を蒸発により除去させる。不揮発性の溶媒を用いた場合には、一度揮発性の溶媒に置換した後、糸状に含まれる溶媒成分を除去する。この際含まれるポリマー以外の溶媒成分とはポリマーの溶解で用いた溶剤及び固形溶剤の場合は、それらを抽出するのに用いた、いわゆる第2溶剤を指す。但し、延伸時の溶媒濃度が40 wt %以上あると延伸工程時に単糸表面が溶融し糸状が融着を起こしてしまうので溶媒濃度は40 wt %未満であることが望ましい。

この際、マルチフィラメントに吹き付けるガスは、経済的な理由、取り扱いの簡便さなどから窒素ガスを使用することが推奨されるが、限定されるものではない。

【0017】

この中間糸をさらに加熱し、残った溶媒を除去し数倍に延伸、場合によっては多断延伸することにより前述の均一性に優れた特性を有する高強度ポリエチレンマルチフィラメントを製造することが可能となる。

【0018】

以下に本発明における特性値に関する測定法および測定条件を説明する。

【0019】

(繊維の強度・弾性率)

本発明におけるマルチフィラメントの強度、弾性率は、オリエンティック社製「テンシロン」を用い、試料長200 mm (チャック間長さ)、伸長速度100 %/分の条件で歪-応力曲線を雰囲気温度20度、相対湿度65 %条件下で測定し、曲線の破断点での応力を強度 (c N/d T e x)、曲線の原点付近の最大勾配を与える接線より弾性率 (c N/d T e x) を計算して求めた。なお、各値は10回の測定値の平均値を使用した。

【0020】

(単繊維の強度・弾性率)

フィラメント (単繊維) の強度、弾性率は、測定対象の1本のマルチフィラメントから無作為に50本の単糸 (フィラメント) を抜き取りサンプルとした。フィラメントの構成本数が、50本に満たない場合は、すべての単糸 (フィラメント) を測定対象とした。

測定は、単繊維2 mを各々取り出し、1 mを使用し重さを測定し10000 mに換算して繊度とし、残りの部分を使用して、繊維の強度と同じ方法で強度を測定した。C Vは以下の計算式で計算される。

$$C V = \text{単糸強度の標準偏差} / \text{単糸強度の平均値} \times 100$$

【0021】

(極限粘度)

135度のデカリンにてウペローデ型毛細粘度管により、種々の希薄溶液の比粘度を測定し、その粘度の濃度にたいするプロットの最小2乗近似で得られる直線の原点への外挿点より極限粘度を決定した。測定に際し、サンプルを約5mm長の長さにサンプルを分割または切断し、ポリマーに対して1wt%の酸化防止剤(商標名「ヨシノックスBHT」吉富製薬製)を添加し、135度で4時間攪拌溶解して測定溶液を調整した。

【0022】

以下、実施例をもって本発明を説明する。

【実施例】

【0023】

以下に実例を用いて本発明を具体的に説明するが、本発明はもとより下記の実施例によって制限を受けるものではなく、前後記の主旨に適合し得る範囲で適当に変更を加えて実施することも勿論可能であり、それらはいずれも本発明の技術範囲に含まれる。

(実施例1、2)

極限粘度が19.6の超高分子量ポリエチレンポリマーを10wt%およびデカヒドロナフタレン90wt%のスラリー状の混合物を分散しながら230度の温度に設定したスクリュウ型の混練り機で溶解し、177度に設定した直径0.6mmを400ホール有する口金に軽量ポンプにて単孔吐出量1.2g/分供給した。各々のノズル直下に独立に設置したカラー状のクエンチ設備にて、0.1m/sの窒素ガスを整流に気をつけ、できるだけ吐出される糸条に各々に均等に当たるようにして繊維の表面のデカリンを極微量蒸発させ、さらに窒素雰囲気のエアギャップを通し、30度に設定された水浴にてクエンチさせながら60m/minの速度で引き取った。

この際、クエンチに用いた窒素の温度は、178度に制御した。また、エアギャップに関しては、温度制御を行わなかった。その後、一度巻き取ること無しに105度に設定された窒素流にて繊維に残るデカリンを蒸発させ、3倍の延伸を行った後、一度繊維を巻き取った。この時の巻き取り速度は、180m/minであった。繊維に含まれる溶媒量は、繊維重量に対して1wt%以下となっていた。引き続きこの繊維を149度に設置した加熱オープン中にて4.5倍(実施例1)及び6.0倍(実施例2)で延伸した。途中破断することなく均一な繊維が得る事ができた。得られた繊維の物性値を表1に示す。

非常に均一性に優れ、高い強度を有していることが判明した。

【0024】

(実施例3)

実施例1及び2の実験において各々のノズル直下に独立に設置したカラー状のクエンチ設備にて、0.1m/sの窒素ガスを整流に気をつけ、できるだけ吐出される糸条に各々に均等に当たるようにして繊維の表面のデカリンを極微量蒸発させた後、30度に設定された1.0m/sの整流された窒素風にて冷却を行いながら繊維を引き取った以外は同様の方法で繊維を作成した。得られた繊維の物性を表1に示した。

非常に均一性に優れていることが判明した。得られた繊維の物性値を表1に示す。非常に均一性に優れ、高い強度を有していることが判明した。

【0025】

(実施例4)

実施例1及び2の実験において各々のノズル直下に独立に設置したカラー状のクエンチを各々のノズルの吐出面と同じとした以外は実施例1及び2同様の方法で繊維を作成した。

表1に得られた繊維の物性値を示した。

【0026】

(実施例5)

実施例1及び2における主成分ポリマーとして極限粘度が12.0のポリマーを用い、溶液の粘度を20%にした他は、同様の操作で繊維を作成した表1にその結果を示す。

繊度は太く、強度は低下したが、単糸強度のバラツキ少なく均一な繊維が得られた。

【0027】

(実施例 6)

実施例 1 及び 2 で用いた超高分子量ポリエチレンと極限粘度 20.1 でかつプロピレンモノマーを 1 mol % 共重合させた超高分子量ポリエチレンを 1000 メチレンユニットあたりの分岐数が、約 0.5 個となるようにブレンドして用いた以外は実施例 1 及び 2 と同様にして、繊維を作成した。表 1 に得られた繊維の物性値を示した。

【0028】

(比較例 1)

実施例 1 及び 2 の実験において、各々のノズル直下に独立に設置したカラー状のクエンチ設備を使用せずに、直接エアギャップに導いた後 30 度のイオン交換水で急冷を行った以外は実施例 1 及び 2 と同様の方法で繊維を作成した。

得られた繊維の強度は高いものの単糸強度のバラツキが大きくなった。

【0029】

(比較例 2)

実施例 1 及び 2 の実験において、各々のノズル直下に独立に設置したカラー状のクエンチ設備を使用せずに、直接 30 度、1.0 m/s の窒素風で冷却を行いながら繊維を引き取った以外は実施例 1 及び 2 と同様の方法で繊維を作成した。得られた繊維の強度は高いものの単糸強度のバラツキが大きくなった。

【0030】

(比較例 3)

実施例 1 及び 2 のポリマーを極限粘度 20.1 でかつプロピレンモノマーを 1 mol % 共重合させた超高分子量ポリエチレンを用いて同様の操作を実施した。

同条件では延伸での糸切れが多発し、満足ゆく延伸糸を得ることが出来なかった。

【0031】

(比較例 4)

実施例 1 及び 2 のポリマーを極限粘度 3.0 の高分子量ポリエチレンを用い、ポリマー濃度を 30 wt % とした以外は実施例 1 及び 2 と同様の方法を用いて紡糸を行ったが、紡糸線状で糸切れが多発し、満足ゆく紡出糸を得ることが出来なかった。

【0032】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2
繊維物性	織度		591	440	593	594	1180	590	591
	強度		43	47	36	41.5	27	42	35.5
	平均強度		43.2	47.6	36.2	42.5	28.1	44	36.5
短繊維物性	CV		15	16	13	17	19	28	26
			dTex						
			cN/dTex						
			cN/dTex						
			%						

【産業上の利用可能性】

【0033】

本発明に係るポリエチレンマルチフィラメントは、各種スポーツ衣料や防弾・防護衣料・防護手袋などの高性能テキスタイル、タグロープ・係留ロープ、ヨットロープ、建築用ロープなどの各種ロープ製品、釣り糸、ブラインドケーブルなどの各種組み紐製品、さら

には化学フィルターや電池セパレーターあるいはテントなどの幕材、またヘルメットやスキー板などのスポーツ用やスピーカーコーン用やコンクリートやモルタルなどのコンポジット用の補強繊維など産業上広範囲に利用可能である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高強度かつ単糸強度むらの少ない均一性に優れる新規な高強度ポリエチレン繊維を提供すること。

【解決手段】 極限粘度 $[\eta]$ が5以上で平均強度が20 cN/dTex以上の高分子量ポリエチレンマルチフィラメントであって、当該マルチフィラメントを構成するフィラメントの平均強度が26 cN/dTex以上であり、フィラメントの単糸強度のばらつきを示すCVが25%以下である高強度ポリエチレンマルチフィラメント。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 4 - 0 0 3 5 6 4
受付番号	5 0 4 0 0 0 2 8 8 5 7
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 6 年 1 月 1 3 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成16年 1月 9日

特願 2 0 0 4 - 0 0 3 5 6 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 1 6 0]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 0 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市北区堂島浜 2 丁目 2 番 8 号
氏 名 東洋紡績株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018004

International filing date: 03 December 2004 (03.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-003564
Filing date: 09 January 2004 (09.01.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse